

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-105418

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月20日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
B 4 1 M 5/20		B 4 1 M 5/20	C
C 2 5 D 13/00	3 1 0	C 2 5 D 13/00	3 1 0
13/06		13/06	B

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願平9-268642	(71) 出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂二丁目17番22号
(22) 出願日	平成9年(1997)10月1日	(72) 発明者	坪 英一 神奈川県足柄上郡中井町境430 グリーン テクなかい 富士ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	大津 茂実 神奈川県足柄上郡中井町境430 グリーン テクなかい 富士ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	夫 龍淳 神奈川県足柄上郡中井町境430 グリーン テクなかい 富士ゼロックス株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 中島 淳 (外4名)

(54) 【発明の名称】 画像形成記録方法及びそれに用いる画像形成材料

(57) 【要約】

【課題】 顔料系の微粒子色材を用い、高画質で光画像信号に対応して発生する如き、電位差が小さい印加電圧によっても画像形成可能であり、安全性高く、簡易な方法で、自由度の高い画像形成記録方法を提供する。

【解決手段】 液体を保持し得る容器内に、電極と画像を保持しうる面とを有する像保持部材と、対向電極を合わせ持つ装置の該容器内に、微粒子色材とpHの変化により化学的に溶解或いは析出・沈降する高分子からなる電着材料とを含有する水系分散液を準備し、該像保持部材と対向電極とに画像パターンに従って電流または電界を供与し、色材を含んだ電着材料を析出・沈降させて画像を形成する方法であって、電着材料が、分子内に疎水基と親水基を併せ持ち、該高分子の疎水基数が親水基と疎水基の総数の割合の40%から80%の範囲であり、親水基部分の50%以上がpHの変化により親水基から疎水基に可逆的に変化できる特性を有し、且つ、酸価が30~400である共重合体を含有することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 液体を保持し得る容器内に、少なくとも画像パターンに従って電流または電界を供与できる電極と画像を保持しうる面とを有する像保持部材と、電極対の他方である対向電極とを配置した装置の該容器内に、微粒子色材と pH の変化により化学的に溶解或いは析出・沈降する高分子化合物を含む電着材料とを含有する水系分散液を準備し、

該像保持部材と対向電極とに画像パターンに従って電流または電界を供与し、像保持部材の表面近傍の分散液の pH を変化させることにより微粒子色材を含んだ電着材料を析出・沈降させて画像を形成する画像形成記録方法であって、

該高分子からなる電着材料が、分子内に疎水基と親水基を併せ持ち、該高分子の疎水基数が親水基と疎水基の総数の割合の 40% から 80% の範囲であり、親水基部分の 50% 以上が pH の変化により親水基から疎水基に可逆的に変化できる特性を有し、且つ、酸価が 30~400 である共重合体を含有することを特徴とする画像形成記録方法。

【請求項 2】 前記像保持部材の画像を保持する平面部材表面の画像パターン様に析出・沈降した微粒子色材を含んだ電着材料を、記録媒体に転写・定着する工程を有することを特徴とする請求項 1 に記載の画像形成記録方法。

【請求項 3】 前記像保持部材と対向電極とに電流または電界を供与する手段として、光画像信号入力に対して光画像信号を電流に変換する機構を有し、像保持部材表面に光画像信号に対応して電流を発生させる手段であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の画像形成記録方法。

【請求項 4】 前記 pH の変化により親水基から疎水基に可逆的に変化できる親水基部分がカルボキシル基またはアミノ基を有することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の画像形成記録方法。

【請求項 5】 前記高分子からなる電着材料の疎水基部分に、スチレン単位及び  $\alpha$ -メチルスチレン単位の少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の画像形成記録方法。

【請求項 6】 前記色材粒子が像保持部材の画像パターン付着部の極性と逆極性のイオン化が可能である微粒子色材液を用い、像保持部材の画像パターン付着部と基準電極の電位差が  $\pm 5$  V 以内である印加電圧を用いて画像形成を行うことを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の画像形成記録方法。

【請求項 7】 画像パターン発生部が基準電極より陽極性である場合、前記電着材料が、水系液体中で電着材料の親水基部分であるカルボキシル基がイオン解離して陰イオン基となる構造物質であり、同時にこの電着材料の一部が色材粒子表面に結合・付着または会合をしてい

て、その電着材料の酸価が 60 から 300 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の画像形成記録方法。

【請求項 8】 画像パターン発生部が基準電極より陰極性である場合、前記電着材料が、水系液体中で電着材料の親水基部分であるアミノ基がイオン解離して陽イオン基となる構造物質であり、同時にこの電着材の一部が色材粒子表面に結合・付着又は会合をしていることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の画像形成記録方法。

【請求項 9】 前記電着材料が、平均分子量が 4,000 から 30,000 の範囲の熱可塑性樹脂成分を含有し、且つ、電着材料水溶液の pH の変化に対して溶解状態（透明）と、上澄み液を生じる沈殿状態との、pH 値変化領域が 1.0 以内であることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の画像形成記録方法。

【請求項 10】 前記像保持部材表面の表面粗さ（Ra）が  $0.01 \mu\text{m}$  から  $1.2 \mu\text{m}$  であり、臨界表面張力が  $20 \text{ dyne/cm}$  から  $40 \text{ dyne/cm}$  であることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の画像形成記録方法。

【請求項 11】 像保持部材の形態が、ベルト形状であることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の画像形成記録方法。

【請求項 12】 前記水系分散液に水溶性高分子材料を含有し、画像形成工程において、該水溶性高分子材料が画像形成材料の一部として像保持部材の表面の画像パターン部に付着することを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の画像形成記録方法。

【請求項 13】 前記水系分散液に、沸点が  $120^\circ\text{C}$  以上であり、且つ、大気中での蒸気圧が  $50 \text{ mmHg}$  以下の水溶性溶剤を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の画像形成記録方法。

【請求項 14】 前記水系分散液中の微粒子色材の平均粒子径が  $0.02 \mu\text{m}$  から  $0.3 \mu\text{m}$  の範囲にあることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の画像形成記録方法。

【請求項 15】 前記水系分散液の導電度が  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の画像形成記録方法。

【請求項 16】 前記水系分散液の配置した容器内に、該水系分散液を流動または攪拌する手段が設けられていることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の画像形成記録方法。

【請求項 17】 前記水系分散液の配置した容器内に、該水系分散液の液温制御する手段が設けられていることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の画像形成記録方法。

【請求項 18】 請求項 1 乃至 17 に記載の画像形成記録方法に用いる画像形成材料であって、微粒子色材と p

Hの変化により化学的に溶解或いは析出・沈降する高分子からなる電着材料とを含有する水系分散液であり、該高分子からなる電着材料が、分子内に疎水基と親水基を併せ持ち、該高分子の疎水基数が親水基と疎水基の総数の割合の40%から80%の範囲であり、親水基部分の50%以上がpHの変化により親水基から疎水基に可逆的に変化できる特性を有し、且つ、酸価が30~400である共重合体を含有することを特徴とする画像形成材料。

【請求項19】 前記水性分散液のpH値が、電着材料が陽極析出である電着法の時は析出開始pH点より $1 \pm 2$ の値のpH値に設定してある、また電着物が陰極析出である電着法の時は析出開始pH点より $-1 \pm 2$ の値のpH値に設定してあることを特徴とする請求項18に記載の画像形成材料。

【請求項20】 前記電着材料が、親水基部分にカルボキシル基またはアミノ基を有し、疎水基部分に、スチレン単位及び $\alpha$ -メチルスチレン単位の少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項18に記載の画像形成材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水系微粒子色材分散液を用いて通電により電気化学的に画像形成材料を不溶化して画像形成を行う画像形成記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】オフィス用画像記録技術には、液体の画像形成材料を用いているものも数多くある。例えば、銀塩技術・インクジェット技術・電子写真技術などである。

【0003】銀塩を用いた印字技術は、種村初実他“銀塩写真方式による高画質カラーコピーシステム”Japan Hardcopy '89 研究発表予稿集P229。液体現像の電子写真技術を用いた印字技術は、E. B. Caruthers, et al., "Modeling of Liquid Toner Electrical Characteristics" Proceedings of IS&T 10th Int'l. Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies P204 ('94)。インクジェット技術を用いた印字技術は、碓井稔“新方式MAC Hの開発”Japan Hardcopy '96 研究発表予稿集P161など多くの技術発表がある。

【0004】従来からの印字技術においては、銀塩を用いた印字技術では、画質や画像堅牢性の問題は無いが、化学的な反応を伴う印字プロセスのため化学的に活性な金属化合物などの薬剤の使用や廃棄があり、オフィスへの適応に問題を生じている。インクジェット印字技術では、ノズル径と印字の信頼性の問題により高解像度化が

得にくく、また画像形成材が一般的に水性染料であり、画像堅牢性、安全性や普通紙印字性に問題がある。電子写真技術は、画質や普通紙印字性、印刷並みの画像堅牢性には問題は無いが、定着部での消費エネルギーが大きく、また印字プロセスが複雑なため機械サイズが大きくなり、安全性・信頼性に問題が生じたりしている。

【0005】また、本発明の画像形成方法に近い従来技術としては、絶縁性液体中に色材を分散させ電気2重層を発生させた電着液を用いた技術が特開平7-181750号、特公平7-54407号に開示され、導電性基板の上に絶縁性パターンを設け印刷版とした電着印刷技術を用いた技術が、微細パターンの形成方法として特開平4-9902号に、電着オフセット印刷方法および印刷版として特開平6-293125号にそれぞれ開示されている。

【0006】ところで、オフィスで用いる印字技術に要求される特性として、600DPI以上/多値階調のカラー高画質を得られること、普通紙印字が可能なこと、印刷並みの画像堅牢性、印字記録物および印字機械の安全性の高さ、廃棄物が殆どないこと、ランニングコストが低いこと、などが要求されている。それに対して、従来技術では、先に述べたような種々の欠点があり、また、電着性を利用した前記各特許に記載の技術もまた、それらを完全に満足出来る技術は完成されていない。

【0007】高画質(1000DPIレベルの解像度/良好なカラー再現/多値階調)を達成する場合、画像構造は色彩の再現域と画像のシャープ性の関係から画像厚みが2ミクロン以下、より好ましくは1ミクロン以下の厚みであることが好ましくなる。それにより画像構造を与える要素である画像形成材料の平均形状径がサブミクロン以下のサイズで有る必要になる。しかしながら、画像形成材料の平均形状径が5ミクロン以下では流動性に問題がでてくるため粉体系画像形成材料は実用上、使用が困難なものとなる。一方、液体系画像形成材料はこの点でかなり有効なものになると考えられる。また、数ミクロンオーダー画像の画像形成工程においては、画像形成材料粒子の微小域での精度の高い画素形状の制御が技術的に難しく、電着材に微小な最小粒子である分子オーダーの染料水溶液を利用することは精度の高い色材制御方法の見地からも非常に有効な方法の1つと考えられる。

【0008】前記特開平7-181750号等の特許で示される絶縁性液体現像剤を用いた電子写真技術は、画像形成材料形状径がサブミクロンオーダーであるために高解像度が可能であり、印字の普通紙適正も高い。しかし現像液として炭化水素系溶剤を用いるために溶剤蒸気による安全性が大きな問題とされていて、国により使用が厳しく制限されている例もある。

【0009】また、前記特開平4-9902号等の特許で示した導電性基板の上に絶縁性パターンを設け印刷版

として用いた電着印刷技術は、事前にホトリソ工程により絶縁性のレジストの非画像部を作成するなど工程が複雑であるため、毎回画像パターンを変更して印字を行うことが難しく、また装置の精度が高く大がかりで工程数が多く、さらに、廃棄物が多いため設備の整った工場に設置して印字作業を行う場合に限定されてしか使用が出来ない。また、画像形成工程の履歴が基板上に残り易く、微細な画像記録の再現性が低い。そしてまた画像部が凹みになっているため、画像部も粒子泳動現象による粒子付着選択性が弱まり、画像部の画像形成材料液体成分が多く残り易くこのために粘度が低くなり、転写工程で画像部の画像形成材料が流動や凝集破壊を発生しやすく、高画質が得にくくなっている。また、これらはいずれも微細パターン対応の印刷版を作成する技術であり、直接記録媒体に画像を記録するものではなかった。

【0010】このように、従来の画像形成方法では、安全性が高く、簡易な装置で実施し得る、前記のオフィスで用いる印字技術に要求される特性を満足させた印字技術は未だ実現されていなかった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】高画質（600DPI／多値階調以上）を実現させるには、画像形成材料形状が1ミクロン以下であることが好ましく、それにより微粒子色材を含有できる液体系画像形成材料を用いる必要がある。オフィスに設置される事も考慮すると画像形成材料に使われる液体として安全性が高い必要があり、好ましくは安全性に問題のない水を選択するべきであろう。また、オフィスでの印字技術は、少量多品種のプリントを簡易に、安価に作成する必要があるので再生できない印刷版を用いる印字プロセスは適応性に乏しい。それ故に、毎回プリント時に画像信号を入力してイメージ情報を作り、プリント出力は画像化した画像形成材料が普通紙などのユーザーの各種ニーズに対応した各種記録媒体に転写して記録する系のものが市場では好まれる。

【0012】しかも、画像形成材料の色材は画像の堅牢性、高光学濃度化や人体に取り込まれない安全性を考慮すると顔料系の色材を用いることが必要となる。そして、印字工程では、必要以上にエネルギーの消費は抑制されなければならない。

【0013】本発明は前記各特性を鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、顔料系の微粒子色材を用いて高画質を実現するとともに、光画像信号に対応して発生する如き、画像形成部と基準電極の電位差が小さい印加電圧によっても画像形成可能であり、安全性高く、簡易な方法で、自由度の高い画像記録方法及びその方法に好適に使用し得る画像形成材料を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の画像形成記録方法の主要構成は、顔料系の色材と特定の電着材料を含有する水系分散液とその容器、電氣的画像パターンを発生

できる電極を有する像保持部材と対向電極、さらには、補助的部材である、水系電着材料分散液を注入した容器中に像保持部材等を浸漬し、所定の位置に固定する治具及び前記各部材の制御装置からなる。そしてこの装置により電着材料を析出、沈降させて像保持部材上に形成された画像パターンは、直接その像保持部材をドキュメントとして扱えるし、また他のメディアに画像を転写・固定してドキュメントとしても扱える。

【0015】即ち、本発明の画像形成記録方法は、液体を保持し得る容器内に、少なくとも画像パターンに従って電流または電界を供与できる電極と画像を保持しうる面とを有する像保持部材と、電極対の他方である対向電極を合わせ持つ装置の容器内に、微粒子色材とpHの変化により化学的に溶解或いは析出・沈降する高分子からなる電着材料とを含有する水系分散液を準備し、該像保持部材と対向電極とに画像パターンに従って電流または電界を供与し、像保持部材近傍の分散液のpHを変化させることにより微粒子色材を含んだ電着材料を析出・沈降させて画像を形成する画像形成記録方法であって、該高分子からなる電着材料が、分子内に疎水基と親水基を併せ持ち、該高分子の疎水基数が親水基と疎水基の総数の割合の40%から80%の範囲であり、親水基部分の50%以上がpHの変化により親水基から疎水基に可逆的に変化できる特性を有し、且つ、酸価が30～400である共重合体を含有することを特徴とする。

【0016】ここで、前記像保持部材と対向電極とに電流または電界を供与する手段としては、光画像信号入力に対して光画像信号を電流に変換する機構を有し、像保持部材表面に光画像信号に対応して電流を発生させる手段が好ましい。

【0017】また、電着材料を構成する高分子化合物において、前記pHの変化により親水基から疎水基に可逆的に変化できる親水基部分がカルボキシル基またはアミノ基を有し、疎水基部分に、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン単位を含むことが、感度及び画像保持性の観点から好ましい。

【0018】また、本発明の画像形成材料は、前記画像形成記録方法に用いるものであり、微粒子色材とpHの変化により化学的に溶解或いは析出・沈降する高分子からなる電着材料とを含有する水系分散液であり、該高分子からなる電着材料が、分子内に疎水基と親水基を併せ持ち、該高分子を構成するモノマー単位の疎水基数が親水基と疎水基の総数の割合の40%から80%の範囲であり、親水基部分の50%以上がpHの変化により親水基から疎水基に可逆的に変化できる特性を有し、且つ、酸価が30～400である共重合体を含有することを特徴とする。

【0019】

【発明の実施の形態】以下に、本発明をより詳細に説明する。

【0020】本発明の画像形成記録方法は、液体を保持し得る容器内に、少なくとも画像パターンに従って電流または電界を供与できる電極と画像を保持する平面部材とを有する像保持部材と、電極対の他方である対向電極を合わせ持つ装置の該容器内に、微粒子色材と pH の変化により化学的に溶解或いは析出・沈降する高分子からなる電着材料とを含有する水系分散液（以下、適宜、水系色材電着液又は単に電着液と称する）を満たした装置を用いるが、まず、水系色材電着液について述べる。

【0021】水系色材電着液の構成材料は、水不溶性の色材粒子、水系電着材料、水および水系溶媒が主成分であり、その他に湿潤材、水溶性高分子材、エマルジョン材、ラテックス材、各種溶剤、界面活性剤、防腐・防カビ剤、pH 調整剤などの添加剤を本発明の効果を損なわない限りにおいて使用することができる。

【0022】水系色材電着液の組成としては、固形分が 1 重量%から 40 重量%であり、好ましくは 5 重量%から 19 重量%である。1 重量%より薄い固形分濃度域では、色材成分の分散安定性が得られにくく、また画像の十分な光学濃度が簡単に得られにくいなど問題がある。また 40 重量%より濃い固形分濃度域では、電着時液の不均一性を生じ易く、さらに、液がチキソトロピー性を示すため液搬送等の取り扱い方が複雑になるなど問題がある。

【0023】電着液の固形成分において、色材成分量は全固形成分中で 20 重量%から 80 重量%であり、好ましくは 30 重量%から 50 重量%が良好である。上記範囲より低い値では、画像のグロスが高くなりすぎたり、画像の光学濃度が低下したりする原因となる。また上記範囲より高い値では、電着効率が低下したり画像の層形成に欠陥や不良を生じやすく定着強度も低くなり色調にも問題を生じたりする。

【0024】電着液の導電度は、 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  以下、好ましくは  $10^3 \Omega \cdot \text{cm} \sim 1 \Omega \cdot \text{cm}$  の範囲である。上記範囲より高い値では、電着電圧が高くなり電極の発泡現象が活発化したり電着現象が不安定になり、形成された画像の膜質のバラツキが生じやすくなる。また、低すぎると、画像信号の電流の拡散が生じ、画像の解像度が低下する。

【0025】電着液の粘度は  $1 \text{ cP}$  から  $1000 \text{ cP}$  の範囲が良く、より好ましくは  $10 \text{ cP}$  から  $200 \text{ cP}$  の範囲である。上記範囲より低い値では、液体の粘性が不足するために液滴の飛散が生じやすくなり、上記範囲より高い値では、電着液体の搬送性や攪拌において稼働負荷が大きくなり、複雑な粘性特性を示したりで効率低下などの問題となる。

【0026】電着液の pH の初期値の設定において、電着液に含まれる電着材料が陽極析出である電着法を適用する場合は、析出開始 pH 点より  $1 \pm 2$  の値の pH 値に設定する、より好ましくは  $1 \pm 1.5$  の値に設定する。

また電着材料が陰極析出である電着法の時は析出開始 pH 点より  $-1 \pm 2$  の値の pH 値に設定する、より好ましくは  $-1 \pm 1.5$  の pH 値に電着液の pH を設定する。このような初期値に設定することにより、電着材料の析出、沈降がシャープに行われ、高い電着膜生成効率が保たれる。上記範囲外の析出開始 pH 点より析出しやすい pH の設定では、電着液の分散安定性が得られず非画像部に色材粒子の析出を生じたり電着量バラツキが生じるなど不都合がある。また上記範囲外の析出開始 pH の設定では、電着膜生成効率が低く電着電位の上昇や生成膜の膜性に問題を生じる。

【0027】前記好ましい電着液の特性に関与して、本発明の画像形成記録材料において重要な機能を果たす電着材料は、電着液の主成分である水系液体における色材粒子の分散安定性向上機能、電着吸着現象、即ち、環境の電気化学的变化により速やかに析出・沈降して電着膜（画像）を形成する機能、及び、電着した膜（画像）へ耐水性付与機能を重要な役割としている。このため、電着材料は、親水性で水系液体中でイオン解離し易い基（親水基）と水を嫌う疎水基の両方を有する分子構造が必要である。

【0028】ここで、本発明の画像形成作用について説明するに、電着材料を構成する高分子内のイオン解離している親水基は、通電による像保持部材表面の電着液の pH 変化によりイオン解離が抑制されて疎水性の機能を発現するようになり、それにより電着材料自体の構造全体が疎水化され、色材を内在する電着材料が水系液体に対して不溶化し、像保持部材表面に析出・沈降して画像を形成するものである。この現象は、pH の変化により電着材料の液体中に広がっていた分子鎖が収縮され色材粒子と一緒に凝集が生じ、そして色材粒子を含む画像の析出現象が観察されるものと考えられる。

【0029】この電着材料に用いる高分子化合物を選択する目安として高分子の pH の変化に伴う溶解特性を図 1 のグラフに示す。図 1 は、各種の電着材料に用いる高分子の溶解特性と溶液の pH との関係を示すグラフである。高分子内の親水基と疎水基とのバランスが良好で、且つ、条件により疎水基に変わり得る親水基を有する材料においてはグラフ A（実線で示す）のように、ある pH 値を境に急激に析出がおこる、一方、親水基の多い材料の場合、グラフ B（破線で示す）のように pH 値に係わらず溶解性が良好となる。また、疎水基が多い場合、グラフ C（二点破線で示す）の材料のように pH 値に係わらず不溶なものとなる。さらに、親水基と疎水基とのバランスが良好であっても、疎水基に変わり得る親水基を有さないか、その割合の少ない材料は、グラフ D（一点破線で示す）のように、溶解性は変化してもその溶解／析出の変化は画像形成には不十分である。これらの特性は材料と用いる溶媒との関係でも変化する。本発明においてはグラフ A に示すような、ある pH 値を境に急激

に析出がおこるものが好ましい。

【0030】電着材料は、熱可塑性樹脂成分を含有した構成であり、調整を行った水系液体に対して十分な溶解性を示さなければならない。そして、図1のグラフAに示すように電着材料が溶解した電着液のpH値の変化に対して電着材料の溶解状態から上澄みを発生して沈殿を生じる液性変化がpH範囲領域1以内で生じることが必要とされる。より好ましい特性を得るには、pH範囲が0.5以内であることが好ましい。この範囲の特性により、通電による急峻なpH変化に対しても瞬時に画像の析出を可能とし、また析出する画像の凝集力を高め、電着液への再溶解速度を低減させる機能の付与を可能にしている。それにより、画像の耐水性も得ている。電着液のpH値の変化に対して溶解状態から沈殿を生じる液性変化のpH範囲領域が1より大きい場合は、十分な画像構造を得るための印字速度の低下や画像の耐水性の欠如など印字特性に問題を残す場合がある。

【0031】例えば、カルボキシル基を親水基として用いた場合、析出開始点及び溶解開始点のpHは酸性領域に設定することが必要であるが、一般的には析出開始点及び溶解開始点のpHは5.0以上、6.9以下、好ましくは、5.5以上、6.5以下の設定とするのがよい。これら記録材料の少なくとも画像保持体表面に接する部分の記録材料のpHが前記値に設定されればよい。実際には、記録材料の緩衝液を用い、市販のpHメーターと目視によって記録材料の析出開始点及び溶解開始点を確認することができる。

【0032】本発明に係る電着材料の機能としては、以上の作用特性が必要とされ、そのため以下に述べる如き、構造、特性を有することが必要である。

【0033】電着材料は、イオン解離する親水基を有するモノマー単位と、水系電着液に対する不溶化を促進させる疎水基を有する最小モノマー単位とを含む共重合体により構成され、該共重合体高分子のモノマー単位の疎水基数が親水基と疎水基の総数の割合が40%から80%の範囲に構成され、より好ましくは55%から70%の範囲に構成されたものが特に電着析出効率がよく、低い電着電位で膜形成できる電着特性を示し、電着液の液性も安定しているため、好ましい。なお、この親水基と疎水基の数は、例えば、ビニル系重合体等の場合、高分子重合反応時のモノマーの仕込み比を基準として算出することができる。

【0034】電着材料を構成する共重合体のモノマー単位の疎水基数が親水基と疎水基の総数の割合が40%未満のものは、電着時に形成された電着膜の耐水性や膜強度が不足し、疎水基数が親水基と疎水基の総数の割合が80%以上の場合は、水系液体への溶解性が不十分となり、電着液体が濁ったり、電着材料の沈殿物が生じたり、電着液の粘度が上昇する等の問題があり、いずれも好ましくない。

【0035】析出・沈降して画像形成された電着膜の耐水性と、これら疎水基と、親水基と疎水基の総数の割合との関連を図2のグラフに示す。このグラフの横軸に平行なラインaが画像を保持するために必要な耐水性域であり、ラインbは耐水性良好域である。縦軸に平行なラインcよりも疎水基が増えると高分子材料の溶解性低下により溶液の性状が不安定な域となり、ラインdを超えると材料が難溶性となり測定が不能な域である。

【0036】この電着材料に使われる親水基を含むモノマー単位としては、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリルアミド、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、無水フタル酸、ヘミメリット酸、コハク酸、アジピン酸、プロピオール酸、プロピオン酸、フマル酸、イタコン酸、などおよびこれらの誘導体が用いられる。特に、メタクリル酸、アクリル酸はこの電着現象に対して作用／効果が大きく、pH変化による電着効率がよくまた親水化効率もよく有用な親水性モノマー構造単位となっている。

【0037】本発明に種々のポリマーを使用することができ、好適にはビニル系モノマーから得られるビニル系重合体、ポリオール及びポリカルボン酸の縮重合によって得られるポリエステル樹脂が挙げられる。重合体中の親水基と疎水基との比は前述した通りであるが、ビニル系重合体の場合、ビニル系重合体を構成するモノマー単位の疎水基数が親水基／親水基と疎水基の総数の割合の40%から80%の範囲となるようにモノマーを仕込むことにより、得られる重合体においてもほぼ同等の比の重合体を得られる。ポリエステル樹脂の場合、ポリオールの水酸基とポリカルボン酸のカルボキシル基との縮重合によって末端に水酸基を有するかカルボキシル基を有する重合体を得られるが、この場合、ポリカルボン酸の仕込み量をポリオールよりも多くすることによって末端にカルボン酸を有する重合体を得られる。この場合、仕込み時に使用されるモノマー単位の疎水基数、親水基数と得られた重合体のそれとは異なるものとなる。本発明では、得られた重合体中の親水基と疎水基との比が重要である。

【0038】また、この電着材料を構成する共重合体のモノマー単位の親水基部分の50%以上、より好ましくは75%以上がpHの変化により親水基から疎水基に可逆的に変化できるモノマー単位の親水基部分であることが好ましい。この親水基は、水系溶媒中でイオン解離して親水性を示すが、電着液のpH変化によりイオン解離が抑制されて疎水性の機能を発現するような官能基である。

【0039】このイオン解離する親水基としては、具体的には、カルボキシル基、アミノ基、スルホン酸基、第4アンモニウム基、硫酸エステル基等が挙げられるが、中でもカルボキシル基又はアミノ基を親水基として有するものが、電着現象において画像の析出効率がよく、堅

牢性の高い電着膜作成の特性を示している。これらの基は、pHの変化により親水基から疎水基に可逆的に変化する効率が高く、本発明に適用するのに好適である。

【0040】詳細には、画像パターン発生部が基準電極より陽極性である場合、電着材料にカルボキシル基を有し、水系液体中で親水基部分であるカルボキシル基がイオン解離して陰イオン基となり、同時にこの電着材料の一部が色材粒子表面に結合・付着または会合をしていて、その電着材料の酸価が60から300の範囲にあることが好ましく、最適には、酸価が90から150の範囲にあることが好ましい。画像パターン発生部が基準電極より陰極性である場合、前記電着材料がアミノ基を有し、水系液体中で電着材料の親水基部分であるアミノ基がイオン解離して陽イオン基となり、同時にこの電着材料の一部が色材粒子表面に結合・付着又は会合をしていることが好ましい。

【0041】このような構造変化しうる親水基を含む電着材料は、図3に実線で表すように、所謂ヒステリシス曲線を示す。即ち、pH値の変化に対して、再溶解が急激に行われず、析出状態で一定期間保持されるが、この特性が画像形成性と形成された画像の安定性の観点からは理想的である。先の図1に示すグラフAで表されるような析出特性に加えて、このような再溶解特性を有する、即ち、図3のグラフ中の $\Delta t$ が大きいものが好ましい。 $\Delta t$ は析出した電着膜(画像)の耐水性を示す尺度となる。図3中に破線で表す高分子化合物は、実線で示す共重合体と同様の構造を有しているが、分子量が4,000未満であり、耐水性が低いために再溶解しやすく、このような再溶解特性を示す材料では画像の形成性は良好であるが、形成された画像の安定性にやや劣るため、像の保持及び記録媒体への転写工程部への搬送に工夫が必要となる。

【0042】このようなヒステリシス曲線の形成には、高分子化合物の特性のみならず、材料の析出に係わる特性も関与する。即ち、析出した電着材料が凝集して、溶液が凝集材料の塊状体より押し出されるため、凝集材料とその中に取り込まれた微粒子色材により形成された画像に含まれる水分量が調整され、例えば、形成された画像を転写するために転写手段まで搬送する際に、電圧の印加が停止され、溶液のpH値が再度変化しても、すぐには電着材料の再溶解が開始されず、画像の安定性が良好となることも知られている。

【0043】電着材料の構造内の疎水基は、色材として用いる有機顔料に対し親和性が強く、顔料に対する吸着能力があり、良好な顔料分散機能を付与させる。また、電圧の印加によるpHの変化により電着材料の親水基部分の親水性脱離に対して、瞬時に画像析出させる印字の機能も付与させている。特に、電着材料のモノマー単位の疎水基数が親水基と疎水基の総数の割合が40%から80%の範囲のものは、強固な膜を形成させる電着電位

を低減させる効果が大きく、それにより光入力による光起電力を用いた低電位な印字プロセスを完成させるのには不可欠の条件となっている。

【0044】この電着材料に使われる疎水基を含むモノマー単位としては、アルキル基、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -エチルスチレン、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ラウリル、などおよびこれらの誘導体が用いられる。特に、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンは疎水化効率が高く、電着析出効率がよく、そして製造の重合時の制御性も高く、有用な疎水性モノマー構造単位となっている。

【0045】陽電極に画像析出するタイプの電着材料の酸価は60から300の範囲が、良好な電着特性が得られるという観点から好適である。電着材料の酸価が60以下では、水系液体への溶解性が不十分となり、電着液の固形分濃度を適正值まで上げることが出来なくなったり、液体が濁ったり沈殿物が生じたり、液粘度が上昇したりし問題が生じる。また、電着材料の酸価が300以上では、形成された膜の耐水性が低かったり、通電電気量に対する電着効率が低かったりする。

【0046】本発明に係る電着材料は、上記の如く、親水基と疎水基を含む分子を前記の比率で共重合した高分子化合物を主成分とするものであるが、各親水基及び疎水基の種類は1種に限定されるものではない。また、共重合体は、ランダム、ブロック、グラフト共重合体のいずれであってもよい。

【0047】そして、この共重合体の分子量は、電着した膜性や膜の接着強度の面から平均分子量が4,000から30,000のものが良好な電着膜(析出画像)を得られる。より好ましい膜性や膜の接着強度の面からは、平均分子量が9,000から20,000のものが好適である。平均分子量が4,000より低いと析出形成された電着膜が不均一で耐水性が低いため、形成された画像の堅牢性が低く、画像様に保持されず粉末化する虞がある。一方、平均分子量が30,000より高いと、水系液体への溶解性が不十分となり、電着液の固形分濃度を適正值まで上げることが出来なくなったり、液体が濁ったり沈殿物が生じたり、液粘度が上昇したりし問題を生じる。

【0048】電着材料の好ましい特性は前記の通りであるが、本発明の画像形成記録方法に用いられる画像形成材料を構成する電着材料においては、前記の各特性の全てをバランスよく備えていることが好ましい。

【0049】また、本発明の画像形成記録方法に用いられる色材粒子としては、平均粒子径が0.01 $\mu$ mから1.2 $\mu$ m、好ましくは0.02 $\mu$ mから0.3 $\mu$ mの範囲のものが適している。前記平均粒子径範囲を下回る場合画像層の遮光性が低下して光学画像濃度が低下し易かったり画像に必要以上のグロスの発生が生じたり安

全性に問題を発生したりしやすい。また、前記平均粒子径範囲を上回る場合色材粒子の電着液の分散状態が不良になり析出物を生じたり、色材粒子が含有する画像層の均一性に問題が生じたり粒子による遮光性が生じ透過型画像に対応出来なくなったり、画像に必要以上のマツト化の発生を生じたりし易い。特に平均粒子径範囲 0. 2 0  $\mu$ m 以下の範囲では水系分散材として分散安定性に優れ、また、色の透明性が高い。

【0050】色材粒子材料としては、水に溶解性の無い又は低い染料や顔料が適しており、具体的には、例えば、カーボンブラック、酸化チタン、亜鉛華、ベンガラ、アルミナホワイト、アルミニウム粉、ブロンズ粉、酸化亜鉛、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム、群青、黄鉛、コバルトブルー、紺青などの無機顔料類、トルイジンレッド、パーマネントカーミンFB、ファストイエローG、ジスアゾイエローAAA、ジスアゾオレンジPMP、レーキレッドC、ブリリアントカーミン6B、フタロシアニンブルー、インダントロンブルー、キナクリドンレッド、ジオキサジンバイオレット、ピクトリアビュアブルー、アルカリブルートナー、アニリンブラック、パーマネントレッド2B、バリウムリソールレッド、キナクリドンマゼンタ、ナフトールレッドHF4B、フタロシアニングリーン、ベンズイミダゾロンレッドなどの有機顔料類、ピクトリアブルー4Rベース、ニグロシン、ニグロシンベース、C. I. Solvent Yellow 19、C. I. Solvent Orange 45、C. I. Solvent Red 8 などの油性染料類や、その他、分散染料、染め付けレーキ顔料、色素を樹脂に含有させた樹脂粉末などが適切な特性が得られるものとして挙げられる。

【0051】また、前記電着材料や色材粒子とともに用いられる水系溶媒としては、水、メタノール、エタノール、ブタノール、イソプロピルアルコール、などのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、エタノールアミン、ジメチルアミン、トリエタノールアミンなどの各種アミン類、酢酸、硫酸、リン酸、しゅう酸、フタル酸などの酸類など1つまたは複数混合して使用することができるが、とくに水を主成分とする混合溶媒が安全性、安定性やコストの面で非常に有用である。

【0052】水系溶媒成分の蒸発による電着溶液の変質を防止するために水溶性溶剤を湿潤材として配合することが好ましいが、この水溶性溶剤としては、親水性が高く水と共沸点を持ち高沸点で低蒸気圧の液体がよい。必要特性としては、極性が高い溶媒であり沸点120℃以上で大気での飽和蒸気圧100mmHg以下、好ましくは、沸点150℃以上で大気での蒸気圧60mmHg以下が良い。前記範囲を外れると電着溶液の蒸発が大きく電着溶液の寿命を短くしたり、液の特性の変化を大きくしたりし、安定した電着特性を得られにくい。組成

比率は、0. 5重量%から70重量%の範囲が良く、好ましくは5重量%から30重量%の範囲が良い。具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ジアセトナール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、エチレングリコールジアセテートなどが代表例として示される。

【0053】高分子添加材、エマルジョン材料の添加は、電着時の安定した着膜生成特性を与え且つ電着膜の膜性の改善、電着画像の堅牢性や膜の電気抵抗制御に大きく効果を示す。それらの添加量は、固形分の含有濃度として、0. 2重量%から50重量%の範囲が良く、好ましくは1重量%から15重量%の範囲が良い。

【0054】高分子添加材としては、ゼラチン、アラビアゴム、ペクチン、カゼイン、デンプン類、微結晶セルロース、アルギン酸塩、ポリビニルアルコール、酢酸ビニル共重合体、ポリアクリル酸共重合体、メチルセルロース系誘導体などが代表例として示される。

【0055】エマルジョン材料としては、ポリ酢酸ビニルエマルジョン、酢酸ビニルコポリマーエマルジョン、アクリル酸エステルコポリマーエマルジョン、合成ゴムラテックスなどが代表例として示される。

【0056】その他にも、防腐・防カビ剤、微量の界面活性剤、pH調整剤や液体粘度調整剤などの添加が行われる場合もある。特に、本発明においては分散媒として水系の液体を用いているため、微生物の繁殖やカビの発生により液の劣化が生じ易く、液の安定性の観点からは、防腐・防カビ剤を添加することが好ましい。

【0057】本発明の画像形成記録方法における好ましい画像形成条件および好適に用いられる装置について以下に示す。

【0058】本発明の方法における画像形成（電着）工程の電極および像保持部材の間に印加される電圧差は、±5V以内の直流電源を用いることが多い。但し、画像上の1画素づつをシャープに再現するため、短時間幅の直流パルスおよびその短パルスの重畳での信号入力を行う場合もある。印加される電圧差は、より好ましくは3V以内の直流電源を用いる、より膜性を重要視するならば、2. 5V以内の直流電源を用いる。5V以上の電圧差を印加すると液中にある電極表面から溶液の電気分解による気泡の生成が激しくなり、電極表面の電界分布が不均一になり、膜自体の膜質が不均一になったり、気泡の脱泡現象により膜表面が凸凹になったりし、狙いとする微細なパターン画像の再現が困難になる。本発明の画像形成工程に類似した技術に電着塗装があるが、一般に、電着塗装では、印加電圧を100V以上与えて電着を行っている。これは、印加電圧が低いと生成する電着膜の抵抗が高いこともあり電着膜形成が進むに従い電着膜形成速度が大きく低下し必要な膜厚（一般に20 $\mu$ m以上）を得られないため、それを避けるため高い電圧印



加を行い電気分解による激しい発泡現象を起こさせ、それを利用して電極面近傍の攪拌を行い新しい電着液に電極面を接触させることで電着塗装として必要な膜厚を得ている。

【0059】本発明の狙いは、高画質の画像再現、具体的には、 $2\mu\text{m}$ 以下の膜厚レベルでの微細な画像（400dpi以上）パターン再現であるために、電着溶液の電気分解による発泡現象は抑制する必要がある、発生しても微細な画像パターン再現に影響を与えないレベルに抑えなければならない。それにより印加される電圧差は、5V以内、より微細な画像（800dpi以上）印字では好ましくは3V以内、より画質を重要視するならば、2.5V以内の直流電界となる。また、電圧印加手段も電圧の安定化を考慮した3極電極方式を用いる場合もある。また、このような電圧差の小さい電圧の印加で画像形成を行うことができるため、本発明の画像形成工程には、光画像信号入力に対して光画像信号を電流に変換する機構を電圧印加手段として用いることができる。

【0060】即ち、光起電力は通常1V以下、例えば、シリコン系の材料を用いた汎用のもので0.6~0.7V程度であるが、バイアス電圧が1.5V程度であることを考慮すれば、本発明の画像形成記録方法は、光画像信号入力に好適に用い得ることがわかる。

【0061】光書き込みの場合は、像保持部材の構成が少なくとも面状電極層、光導電性材料層よりなり、照射部分の像保持部材表面に電流が流れ色材粒子の電解付着現象が発生する構造となっている。

【0062】次に、本発明の画像記録方法に好適に用い得る画像記録装置について説明する。図4は後述する実施例1に用いる本発明の画像記録装置を示す概略図である。画像記録装置は、電着用水系色材液1を満した電着液浴1内に、裏面から画像信号を入力できるワーク電極の付いた平面部材からなる像保持部材3が、裏面がその液浴の外に出るように配置され、対向電極5、塩橋を利用した制御電極6も同浴1内に設置されている。この像保持部材3は、4mm厚の板ガラス基板にITOの透明導電層を与えその上に2層の有機光導電体層の積層構造により作られ、ITO導電層をワーク電極とし、有機光導電体層の表面は段差が無く平滑になしてある。各電極をポテンショスタット電源4に結線し、像保持部材3の裏面の光画像入力部に画像入力しながらポテンショスタット電源4より、ワーク電極と対向電極5の間に電圧を印加し、電着液中の電着材料を色材粒子と共に像保持部材3の表面に析出させて画像を形成するものである。ここで記録された画像は、後述するように所望により普通紙やプラスチックフィルムのような被転写体に転写、定着させることもできる。

【0063】この画像記録方法について詳細に説明する。図5は電着材料析出による画像記録現象を示す概念図である。像保持部材3に画像様に配置された疑似電流

供給電極7に直流電源8から電圧が印加されると、電極7近傍の電着液1のpHが変化し、電着液1中に溶解、分散された色材粒子を含む電着材料9が像保持部材3の表面に析出して、画像様に析出した色材を含む高分子化合物が付着し画像10記録が行われる。また、図6に、電着液中の電着粒子の構造を概念図で示す。電着液中において、電着材を構成する高分子化合物25は、色材粒子24を被覆するようにその表面近傍に存在し、一部が電着材の遊離イオン26として存在すると推定される。

【0064】次に、このように記録された画像を別の記録媒体に転写・定着するプロセスについて説明する。図7（A）は前述の画像記録プロセスを示す概略図である。像保持部材3表面に析出した記録材料によって形成された画像10が保持されている。（B）は画像転写プロセスを示す概略図である。水系電着液1より取り出された像保持部材3に被転写体である普通紙11を積層し、転写ローラー12で加圧、さらに好ましくは加熱、加圧し、画像10を普通紙11上に転写、定着させる。

（C）は普通紙11上に転写、定着された画像10を示し、このようにして普通紙（転写媒体）11への画像の記録が完了する。

【0065】本発明の画像記録方法に用いる像保持部材は、画像形成される表面の平滑性が高く段差が無いものが良好な印字特性を得られ、また良好な転写特性が得やすく、繰り返し像保持部材を用いて異なる画像を形成する場合の画像の残留を防止し得る観点から、表面エネルギーが低いことが重要な特性となってくる。

【0066】具体的には、像保持部材の表面の表面粗さ（Ra）が $0.01\mu\text{m}$ から $1.5\mu\text{m}$ の範囲であり、より好ましくは $0.06\mu\text{m}$ から $0.5\mu\text{m}$ の範囲であることにより良好な転写特性が得られる。また、像保持部材の表面の臨界表面張力は、 $35\text{dyne/cm}$ 以下、より好ましくは $20\text{dyne/cm}$ から $29\text{dyne/cm}$ の範囲であることにより良好な転写特性が得られる。

【0067】これらの観点から、像保持部材の表面に低表面エネルギー層を形成することが必要であり、その材料としては、例えば、フッ素系樹脂、フッ素ゴム（FEP）、ジメチルシロキサン系樹脂、シリコーンゴム、ワックス系材料等が挙げられ、さらに層自体の電気抵抗を制御する目的で、これらの材料に導電粉体を混合して得られる複合材料も使用される。

【0068】像保持部材表面は、前記の如く表面の平滑性が高く、表面エネルギーの低いものが良好な印字特性を得られる。特に、この特性は繰り返し像保持部材を用いる場合において重要な特性となってくる。これにより、像保持部材面上の画像の物理的クリーニング性が高くなり、毎回異なる画像記録を行っても常に前回の記録画像情報の履歴が残らない印字サイクルを構築できる。

【0069】画像形成工程において、電着溶液の浴の液

性の均一性を保つために、液浴の中での攪拌は行うことが、均一性のある画像（電着膜）形成し得る観点から好ましい。但し、余り強すぎる攪拌は膜生成を遅らせたり液飛散を発生することもあるため、液の状態を考慮して好適な攪拌条件を選択する必要がある。

【0070】また液温の制御を行うことにより、より均一で良い膜性を得ることができる。この現象自体が液温の影響を受けるため、高画質画像の再現を狙う場合は、特に精度の高い液温制御システムの設置が必要である。

【0071】画像形成工程において像保持部材の平面部材表面に形成された画像は別の記録媒体に転写することができる。画像の転写工程では、形成された画像（電着膜）は、像保持部材より、静電気力、圧力、粘着力などを用いて、普通紙などの転写媒体に転写される。

【0072】特に、画像転写工程においては、膜形成時に電着溶液の液体成分を適量含んだ状態で画像転写を行なうことで、被転写画像材料が粘性を持った特性を示し、画像の転写工程が圧力だけで画像の粘性変形を生じさせ転写が可能となる。それによりシステム全体がよりコンパクトで無駄なエネルギーを消費しない画像形成プロセスも構築できる。

【0073】像保持部材の構成形態が、ベルト形状であると、画像の記録と被転写体への転写、定着が連続的に行えるため、効率的な画像記録が可能となる。

【0074】このようなベルト状の像保持部材を作成するにあたっては、基板材料としてポリイミド樹脂及びその変性化合物、ポリアラミド樹脂及びその変性化合物、若しくは、シリコーン樹脂及びその変性化合物等のポリマー、あるいは、これらのものを主成分とする材料等が挙げられる。像保持部材をベルト状になすと、ベルトを鋭角度に屈曲して表面に付着した色材を効率よく脱離することができ、像保持部材面上の画像の物理的クリーニング性を高くし、毎回異なる画像の粒子析出記録を行っても常に前回の記録画像情報の履歴が残らない印字サイクルを構築可能にする。

【0075】図8は、本発明に係る画像記録装置のシステムの一態様を示す概略図である。像保持部材3がベルト形状であるため、水系色材液1中で光信号を付与されることにより記録された画像10はベルト状の像保持部材3表面に付着したまま搬送され、転写部分で紙ロール19から供給される紙11上に加圧、加熱ロール12の間隙を通過する際に転写される。像保持部材3上に残留した色素はクリーニングブラシ20で除去され、クリーニング廃棄物皿21に蓄積される。クリーニングブラシ20によりクリーニングされた像保持部材3は再び画像記録に供される。

【0076】像保持部材を前記の如くベルト形状にして連続的に使用する場合、画像形成工程、画像転写工程の終了後、再度、画像形成工程に供される前に平面部材表面に残留した色材、電着材料等を除去することが好まし

い。像保持部材の平面部材表面に残留した画像形成材料の除去方法は、ブレード法、ファーブラシ法、弾性ローラ法、クリーニングウェブ法、液体洗浄法などの公知のクリーニング法を適用することができる。

05 【0077】本発明の画像形成記録方法は、水系に色材粒子が存在した液中に光画像信号に対応して通電電流を生じる像保持部材を配し、その画像電流に対応して電着現象を発生させイオン性の色材粒子群を含む画像を像保持部材面上に形成する記録方法、またその記録画像を転写媒体に転写する後工程をも含む画像形成記録方法である。特に、転写工程を像保持部材面上に付着した画像が電着溶液の液体成分を含有している時に行うことを特徴とする画像形成記録方法であり、わずかな印加電圧で解像度の高い光画質の画像形成を行うことができるため、  
10 応用範囲が広い。

【0078】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこの実施例に制限されるものではない。

20 【0079】（実施例1）スチレン-アクリル酸共重合体（分子量：13,000、疎水基／親水基＋疎水基モル比：65％、酸価：150）の20重量％アルカリ水溶液 90重量部、カーボンブラック粉末（平均粒子径：0.08 $\mu$ m） 11重量部、ジエチレングリコール 15重量部、イソプロパノール 7重量部、蒸留水 15重量部、以上の材料を混合し、中強度のプロペラ攪拌を1時間行いカーボンブラック粉末を十分に液体に湿潤させて粗分散液を作成した。次にこの分散液体をホモジナイザー分散機を用いて6分間の高強度強制分散処理を行い分散原液を作成した。蒸留水 60重量部、グリセリン 10重量部、防かび剤（ICI社 プロキセルXL-2） 0.8重量部、の混合した希釈液をプロペラ攪拌を行いながらこの分散原液中に滴下し、電着用色材粒子分散液を完成させた。この液は、リン酸水溶液および水酸化ナトリウム水溶液によりpHを調整して、pH7.9に設定した。この液の色材粒子析出開始点のpHは6.2であった。そして完全なる上澄みの沈殿を生じるpH点は5.7であった。また、この液の導電度は $5 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

40 【0080】次に、図4に示す如き画像記録装置にこの水系色材液を適用して画像記録を行った。画像記録装置は、図4に示す通り、裏面から画像信号を入力できるワーク電極の付いた像保持部材3を上記電着液1を入れた電着液浴2に裏面がその液浴の外部に出るように置き、そして対向電極5、塩橋を利用した制御電極6を浴内に設置した。この像保持部材は、3mm厚の板ガラス基板にITOの透明導電層を与えその上に2層の有機光導電体層の積層構造により作られ、ITO導電層をワーク電極にし、有機光導電体層の表面は段差が無く平滑にできていた。各電極をポテンショスタット電源に結線した。

そして、像保持部材の裏面の光画像入力部に画像入力しながらポテンシオスタット電源より、ワーク電極とカウンター電極の間に2.7VのD.C.電圧を5秒間印加した。

【0081】次に、この画像形成を終了した像保持部材を液中より取り出し、像保持部材表面に光学画像濃度1.43の高画質像が形成されていることを確認した。

【0082】(実施例2)  $\alpha$ -メチルスチレン-メタクリル酸共重合体(分子量:17,000、疎水基/親水基+疎水基)のモル比:70% 酸価:160)の20重量%アルカリ水溶液 120重量部、カーボンブラック粉末(平均粒子径:0.07 $\mu$ m) 20重量部、ポリエチレングリコール 10重量部、イソプロパノール 10重量部、蒸留水 20重量部、以上の材料を混合し、中強度のプロペラ攪拌を3時間行いカーボンブラック粉末を十分に液体に湿潤させて粗分散液を作成した。次にこの分散液体をボールミル分散機を用いて35時間の分散処理を行い分散原液を作成した。蒸留水 100重量部、グリセリン 20重量部、防かび剤(ICI社 プロキセルXL-2) 0.5重量部、の混合した希釈液をプロペラ攪拌を行いながらこの分散原液中に滴下し、電着用色材粒子分散液を完成させた。この液は、リン酸水溶液およびアンモニア水溶液によりpHを調整して、pH8.1に設定した。この液の色材粒子析出開始点のpHは6.3であった。そして完全なる上澄みの沈殿を生じるpH点は5.9であった。また、この液の導電度は $2 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0083】次に、図9に示す画像記録装置を用いて、裏面から画像信号を入力のできるワーク電極の付いた像保持部材3を上記電着液を入れた液浴2に裏面が液浴の外に出るように置き、そしてカウンター(対向)電極5、塩橋を利用した制御電極6を浴内に設置した。この像保持部材3は、2mm厚の石英基板にITOの透明導電層を与えその上に2層の有機光導電体層の積層構造により作られ、ITO導電層をワーク電極にし、有機光導電体層の表面は平滑に出来ていた。各電極をポテンシオスタット電源に結線した。そして、像保持部材の裏面の光画像入力部にレーザー光源22から照射されるHe-Neレーザー光23により画像入力しながらポテンシオスタット電源4より、ワーク電極とカウンター電極の間に2.9VのD.C.パルス電圧(パルス幅3ms/パルス周期4ms)を印加した。

【0084】次に、この画像形成を終了した像保持部材を液中より取り出し、像保持部材表面に光学画像濃度1.48の高画質像が形成されていることを確認した。

【0085】(実施例3) スチレン- $\alpha$ -メチルスチレン-アクリル酸共重合体(分子量:11,000、疎水基/親水基+疎水基)のモル比:72%、酸価:140)の20重量%アルカリ水溶液 150重量部、フタロシアニン粉末(平均粒子径:0.2 $\mu$ m) 10重量

部、水溶性アクリル樹脂 6重量部、イソプロパノール

10重量部、以上の材料を混合し、中強度のプロペラ攪拌を0.5時間行って顔料粉末を十分に液体に湿潤させて粗分散液を作成した。次にこの分散液体をホモジナイザー分散機を用いて10分間の分散処理を行い分散原液を作成した。蒸留水 100重量部、ジエチレングリコール 20重量部、防かび剤(ICI社 プロキセルXL-2) 0.5重量部、の混合した希釈液をプロペラ攪拌を行いながらこの分散原液中に滴下し、電着用色材粒子分散液を完成させた。この液は、リン酸水溶液および水酸化リチウム水溶液によりpHを調整して、pH7.7に設定した。この液の色材粒子析出開始点のpHは6.3であった。そして完全なる上澄みの沈殿を生じるpH点は5.9であった。また、この液の導電度は $9 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0086】次に、図10の装置を用いて、裏面から電流画像信号を入力できる像保持部材3を上記電着液を入れた電着液浴2に裏面が電着液浴の外に出るように置き、そしてカウンター電極5、塩橋を利用した制御電極6を浴2内に設置した。この像保持部材3は、5mm厚の電流拡散を抑制した導電層を与えその導電層の液に接する表面は平滑に出来ていた。各電極を制御電源に結線した。そして、像保持部材の裏面の画像入力部に600DPIの針電極画像入力印字ヘッド12を用いて画像入力し、針電極とカウンター電極の間は3.1VのD.C.パルス電圧(パルス幅2ms/パルス周期3ms)を印字ヘッド12の走査速度に同期して印加した。

【0087】次に、この画像形成を終了した像保持部材を液中より取り出し、像保持部材表面にシアン色の光学画像濃度1.53の高画質像が形成されていることを確認した。また、針電極とカウンター電極の間の電圧を2.3VのD.C.パルスによる印字により、像保持部材表面にシアン色の光学画像濃度1.15の高画質像が形成されていることを確認した。

【0088】(実施例4) スチレン-無水マレイン酸共重合体(分子量:8,000、疎水基/親水基+疎水基)のモル比:62%、酸価:190)の20重量%アルカリ水溶液 220重量部、カーボンブラック粉末(平均粒子径0.07 $\mu$ m) 20重量部、ポリエチレングリコール 10重量部、水溶性アクリル樹脂 3重量部、イソプロパノール 10重量部、蒸留水 50重量部、以上の材料を混合し、中強度のプロペラ攪拌を3時間行いカーボンブラック粉末を十分に液体に湿潤させて粗分散液を作成した。次にこの分散液体をボールミル分散機を用いて24時間の分散処理を行い分散原液を作成した。蒸留水 80重量部、グリセリン 10重量部、ピロール 4重量部、防かび剤(ICI社 プロキセルXL-2) 0.5重量部、の混合した希釈液をプロペラ攪拌を行いながらこの分散原液中に滴下し、電着用色材粒子分散液を完成させた。この液は、リン酸水溶

液およびアンモニア水溶液により pH を調整して、pH 7.8 に設定した。この液の色材粒子析出開始点の pH は 5.9 であった。そして完全なる上澄みの沈殿を生じる pH 点は 5.4 であった。また、この液の導電度は  $1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$  であった。

【0089】次に、図 4 に示した実施例 1 と同様の装置を用いて、裏面から画像信号を入力のできるワーク電極の付いた像保持部材を上記電着液を入れた電着液浴に裏面が電着液浴の外部に出るように置き、そしてカウンター電極、塩橋を利用した制御電極を浴内に設置した。この像保持部材は、2mm 厚の石英基板に ITO の透明導電層を与えその上に 2 層の有機光導電体層の積層構造により作られ、ITO 導電層をワーク電極にし、有機光導電体層の表面は平滑に出来ていた。各電極をポテンシostat 電源に結線した。そして、像保持部材の裏面の光画像入力部に He-Ne レーザー光により画像入力しながらポテンシostat 電源より、ワーク電極とカウンター電極の間に 2.2V の D.C. 電圧を印加した。

【0090】次に、この画像形成を終了した像保持部材を液中より取り出し、像保持部材表面に光学画像濃度 1.26 の高画質像が形成されていることを確認した。

【0091】（実施例 5）実施例 1 と同様に、電着用分散液を作成して、画像形成工程を経て、表面に画像が形成された像保持部材を電着液浴から出し、像保持部材の平面部材表面の色材粒子含有した画像を形成した面上に普通紙を載せた。この紙の上から、+6KV のコロナ放電を行い、次に一對のゴムローラを線圧 500g/cm で普通紙および像保持部材を挟んで加圧し回転搬送した。そして加圧直後、普通紙を像保持部材より引き剥がし、光学画像濃度 1.36 の転写した画像を普通紙上に得た。

【0092】（実施例 6）スチレン-アクリル酸エステル-アクリル酸共重合体（分子量：16,000、疎水基／（親水基+疎水基）のモル比：2.0、酸価：180）の 20 重量% アルカリ水溶液 180 重量部、カーボンブラック粉末（平均粒子径：0.07 $\mu\text{m}$ ）15 重量部、グリセリン 15 重量部、イソプロパノール 7 重量部、蒸留水 55 重量部、以上の材料を混合し、中強度のプロペラ攪拌を 1 時間行いカーボンブラック粉末を十分に液体に湿潤させて粗分散液を作成した。次にこの分散液体をホモジナイザー分散機を用いて 3 分間の高強度強制分散処理を行い分散原液を作成した。蒸留水 100 重量部、酢酸ビニルエマルジョン水溶液 80 重量部、防かび剤（ICI 社 プロキセル X L-2）

0.6 重量部、の混合した希釈液をプロペラ攪拌を行いながらこの分散原液中に滴下し、電着用色材粒子分散液を完成させた。この液は、リン酸水溶液および水酸化ナトリウムにより pH を調整して、pH 7.8 に設定した。この液の色材粒子析出開始点の pH は 5.9 であった。そして完全なる上澄みの沈殿を生じる pH 点は 5.

6 であった。また、この液の導電度は  $5 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$  であった。

【0093】次に、図 4 に示す通り、裏面から画像信号を入力できるワーク電極の付いた像保持部材を上記電着液を入れた電着液浴に裏面が電着液浴の外部に出るように置き、そしてカウンター電極、塩橋を利用した制御電極を浴内に設置した。この像保持部材は、4mm 厚の青板ガラス基板に ITO の透明導電層を与えその上に 2 層の有機光導電体層の積層構造により作られ、ITO 導電層をワーク電極にし、有機光導電体層の表面は平滑に出来ていた。各電極をポテンシostat 電源に結線した。そして、像保持部材の裏面の光画像入力部に画像入力しながらポテンシostat 電源より、ワーク電極とカウンター電極の間に 2.6V の D.C. 電圧を 9 秒間印加した。

【0094】次に、この画像形成を終了した像保持部材を液中より取り出し、像保持部材表面に光学画像濃度 1.48 の高画質像が形成されていることを確認した。次に、消しゴム擦り定着テストを実施した結果、本印字サンプルの光学濃度変化量は、0.2 であった。一方、同様の定着テストを実施例 1 の印字サンプルで行ったところ、その光学濃度変化量は、0.5 であった。これにより、エマルジョン水溶液の添加により定着性が向上したことが確認できた。

【0095】（実施例 7）スチレン-アクリル酸共重合体（分子量：13,000、疎水基／（親水基+疎水基）のモル比：68%、酸価：150）の 20 重量% アルカリ水溶液 90 重量部、カーボンブラック粉末（平均粒子径：0.08 $\mu\text{m}$ ）11 重量部、イソプロパノール 7 重量部、蒸留水 15 重量部、以上の材料を混合し、中強度のプロペラ攪拌を 1 時間行いカーボンブラック粉末を十分に液体に湿潤させて粗分散液を作成した。次にこの分散液体をホモジナイザー分散機を用いて 3 分間の高強度強制分散処理を行い分散原液を作成した。蒸留水 140 重量部、防かび剤（ICI 社 プロキセル X L-2）0.3 重量部、の混合した希釈液をプロペラ攪拌を行いながらこの分散原液中に滴下し、電着用色材粒子分散液を完成させた。

【0096】次に、図 4 に示す実施例 1 で用いた、裏面から画像信号を入力できるワーク電極の付いた像保持部材を上記電着液を入れた電着液浴に裏面が電着液浴の外部に出るように置き、そしてカウンター電極、塩橋を利用した制御電極を浴内に設置した。そして、像保持部材の裏面の光画像入力部に画像入力しながらポテンシostat 電源より、ワーク電極とカウンター電極の間に 2.5V の D.C. 電圧を 7 秒間印加した。

【0097】次に、この画像形成を終了した像保持部材を液中より取り出し、像保持部材表面に光学画像濃度 1.36 の高画質像が形成されていることを確認した。

【0098】そして、本実施例の上記の電着液を入れた電着記録装置と実施例1の電着液を入れた同様の電着記録装置を1週間そのままの状態に放置した。その結果、本実施例の電着記録装置の液面は25mm降下していたが、実施例1の電着記録装置の液面は9mm降下にとどまった。この結果、ジエチレングリコール、イソプロパノール等の湿潤剤の添加が液性の保存性に効果があることがわかった。

【0099】（実施例8）実施例1と同様にして、実施例1と同じ電着液を完成させた。

【0100】次に、図8に示す実施例2と同様の装置を用いて、像保持部材の裏面の光画像入力部にHe-Neレーザー光により画像入力しながらポテンショスタット電源より、ワーク電極とカウンター電極の間に2.0VのD.C.パルス電圧（パルス幅2ms／パルス周期3ms）を印加した。本実施例においては、電着液浴中に攪拌用プロベラを入れて浴内の電着液に軽度の攪拌を行いながら実施例2と同様の条件で画像形成を行った。

【0101】次に、この画像形成を終了した像保持部材を液中より取り出し、像保持部材表面に光学画像濃度1.48の画質像が形成され、またソリッド部の光学濃度バラツキが $\sigma=0.04$ であることを確認した。一方、同様の評価で実施例1で形成された画像の光学画像濃度が1.42、ソリッド部の光学濃度バラツキが $\sigma=0.09$ であったことから、電着液浴内を軽度に攪拌することは、光学画像濃度の向上と画像の均一性の改良に有用であることがわかった。

【0102】（実施例9）実施例2と同様にして、実施例2と同じ電着液を完成させた。

【0103】次に、図8に示す実施例2と同様の装置を用いて、像保持部材の裏面の光画像入力部にHe-Neレーザー光により画像入力しながらポテンショスタット電源より、ワーク電極とカウンター電極の間に2.5VのD.C.パルス電圧（パルス幅2ms／パルス周期3ms）を印加した。その時電着浴の中に温度制御装置を入れて浴内の電着液の液温制御を行いながら一定温度（40℃）で画像形成を行った。

【0104】次に、この画像形成を終了した像保持部材を液中より取り出し、像保持部材表面に光学画像濃度1.49の画質像が形成され、またソリッド部の光学濃度バラツキが $\sigma=0.05$ であることを確認した。一方、同様の評価で実施例2で形成された画像の光学画像濃度は1.48、ソリッド部の光学濃度バラツキが $\sigma=0.09$ であったことから、色材電着液浴内の色材液の液温を一定に制御することは、光学画像濃度の向上と画像の均一性の改良に有用であることがわかった。

【0105】（実施例10）実施例3と同様に、電着液を作成して、画像形成工程を経て、表面に画像が形成された像保持部材を電着液浴から出し、像保持部材の平面部材表面の色材粒子含有した画像を形成した面上に普通

紙を載せた。

【0106】導電ゴムローラと絶縁ゴムローラを用い、線圧300g/cmで前記の普通紙および像保持部材を挟んで加圧し、+600Vのバイアス電圧を導電ゴムローラに印加し、回転搬送した。そしてローラ搬出直後、普通紙を像保持部材より引き剥がし、光学画像濃度1.38の転写した画像を普通紙上に得た。

【0107】つぎに、像保持部材面上の転写残りの画像形成材料をゴムブレードを用いて除去した。これにより、像保持部材面上が初期状態に戻り、次の画像形成の準備が整った。この時の像保持部材面表面の臨界表面張力は35dyne/cmであった。

【0108】（実施例11）実施例3と同様の電着液を作成して、表面の臨界表面張力が44dyne/cmの像保持部材を用いた他は実施例3と同様にして画像形成工程を経て、表面に画像が形成された像保持部材を電着液浴から出し、像保持部材の平面部材表面の色材粒子含有した画像を形成した面上に普通紙を載せた。

【0109】導電ゴムローラと絶縁ゴムローラを線圧300g/cmで普通紙および像保持部材を挟んで加圧し、+500Vのバイアス電圧を導電ゴムローラに印加し、回転搬送した。そしてローラ搬出直後普通紙を像保持部材より引き剥がし、光学画像濃度1.18の転写した画像を普通紙上に得た。

【0110】つぎに、ゴムブレードを用いて像保持部材面上の転写残りの画像形成材料を除去した。しかし、画像形成材料が薄膜状態に部分的に残留し、像保持部材面上は初期状態に戻らなかった。このことから、像保持部材面表面の臨界表面張力が大きすぎると、像保持部材面上が初期状態に戻り易く、再使用に適することがわかった。

【0111】（実施例12）実施例2と同様の電着液を作成して、表面の臨界表面張力が18dyne/cmの像保持部材を用いた他は実施例2と同様にして画像形成工程を経て電着液浴から出し、像保持部材上に色材画像を得て、像保持部材面上に普通紙を載せた。この紙の上から、導電ゴムローラと絶縁ゴムローラを線圧300g/cmで普通紙および像保持部材を挟んで加圧し、+600Vのバイアス電圧を導電ゴムローラに印加し、回転搬送した。そしてローラ搬出直後普通紙を像保持部材より引き剥がし、ソリッド部で光学画像濃度0.88の転写した画像を普通紙上に得た。しかし、ライン像は流れを生じ再現不良を示した。このことから、像保持部材の平面部材表面の臨界表面張力が低すぎると、像保持部材面に形成された画像の保持性が悪化することがわかった。

【0112】つぎに、ゴムブレードを用いて像保持部材面上の転写残りの画像形成材料を除去した。これにより、像保持部材面上が初期状態に戻り、次の画像形成の準備が整った。

【0113】（実施例13）スチレン-メタクリル酸共重合体（分子量：16,000 疎水基／（親水基+疎水基）のモル比：69、酸価：160）の20重量%アルカリ水溶液 160重量部、カーボンブラック粉末（平均粒子径：0.1 $\mu$ m） 5重量部、ジエチレングリコール 15重量部、イソプロパノール 7重量部、蒸留水 55重量部、以上の材料を混合し、中強度のプロペラ攪拌を1時間行いカーボンブラック粉末を十分に液体に湿潤させて粗分散液を作成した。次にこの分散液体をホモジナイザー分散機を用いて3分間の高強度強制分散処理を行い分散原液を作成した。蒸留水 120重量部、グリセリン 10重量部、防かび剤（ICI社プロキセルXL-2） 0.3重量部、の混合した希釈液をプロペラ攪拌を行いながらこの分散原液中に滴下し、電着液を完成させた。この液を、塩酸水溶液および水酸化ナトリウム水溶液によりpHを調整して、pH4.6、6.0、7.5、9.5に設定した。この液の色材粒子析出開始点のpHは5.0である。そして完全なる上澄みの沈殿を生じるpH点は4.4であった。

【0114】次に、図4に示す通り、裏面から画像信号を入力できるワーク電極の付いた像保持部材を上記電着液を入れた電着液浴に裏面が電着液浴の外に出るように置き、そしてカウンター電極、塩橋を利用した制御電極を浴内に設置した。この像保持部材は、4mm厚の青板ガラス基板にITOの透明導電層を与えその上に2層の有機光導電体層の積層構造により作られ、ITO導電層をワーク電極にし、有機光導電体層の表面は平滑に出来ていた。各電極をポテンシostat電源に結線した。そして、像保持部材の裏面の光画像入力部に画像入力しながらポテンシostat電源より、ワーク電極とカウンター電極の間に2.6VのD.C.電圧を7秒印加した。

【0115】次に、この画像形成を終了した像保持部材を液中より取り出し、像保持部材表面の光学画像濃度を測定したところ1.35（pH4.6の電着液）、1.43（pH6.0の電着液）、1.39（pH7.5の電着液）、1.05（pH9.5の電着液）の画像が形成されていることを確認した。ここで、pH4.6の電着液は色材粒子が浴槽の底に沈降をしており、分散状態が不安定であった。

【0116】以上述べたように、本発明の画像記録方法は、前記の電着材料を含有する電着液に画像信号に対応して電流を流すことができる画像保持部材に色材粒子を含む電着材料の析出現象により画像形成を行うものであり、電圧の印加やレーザー光の照射により所定の位置に画像形成を行うことができるため、優れた解像度の記録

を行い得るとともに、高光学濃度、高解像、低画像厚み画像構造、強い画像の接着性、中間調再現が良好、画像堅牢性が高い、安全性が高いなどの印字特性を有する記録が得られる。

05 【0117】

【発明の効果】以上述べたように、この発明によれば、電着材のモノマー単位の疎水基数が親水基と疎水基の総数の割合が40%から80%の範囲に構成されたものであり、その電着材料の平均分子量が4,000から30,000の範囲でかつ酸価が60から300の範囲で、電着液のpH値の変化に対して溶解状態から沈殿を生じる変化のpH範囲が1以内であり、画像信号に対応して電流を流すことが出来る画像保持部材を用いた電着現象により画像形成することで、高光学濃度、高解像、低画像厚み画像構造、画像堅牢性高、安全性高の印字特性の画像が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 水系色材液のpH変化と色材の溶解特性との関係を示すグラフである。

20 【図2】 電着材料の疎水基対（疎水基+親水基）のモル比と膜耐水特性との関係を示すグラフである。

【図3】 電着材料の膜耐水特性と析出特性の概念を示すグラフである。

25 【図4】 実施例1の画像記録に用いた画像記録装置を示す概略図である。

【図5】 電着材料析出による画像記録現象を示す概念図である。

【図6】 電着液中の電着粒子の構造を示す概念図である。

30 【図7】 （A）～（C）本発明の画像形成記録プロセスを示す概要図である。

【図8】 ベルト状の像保持部材を有する画像記録装置を用いた本発明の画像記録システムの一態様を示す概略図である。

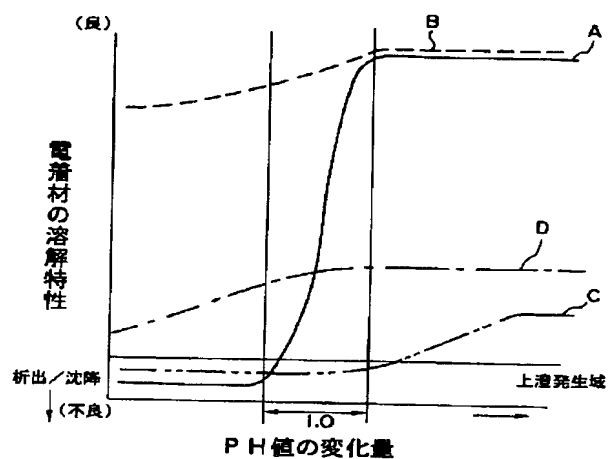
35 【図9】 実施例2の画像記録に用いたレーザー発生装置を備えた画像記録装置を示す概略図である。

【図10】 実施例3の画像記録に用いたLED印字ヘッドを備えた画像記録装置を示す概略図である。

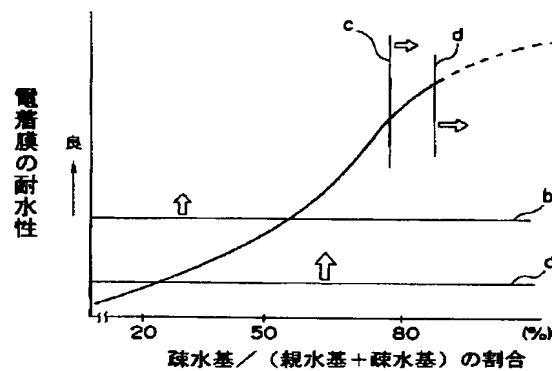
【符号の説明】

- 40 1 電着用水系色材液
- 2 液浴
- 3 像保持部材
- 4 ポテンシostat電源
- 5 対向（カウンター）電極
- 45 6 制御電極

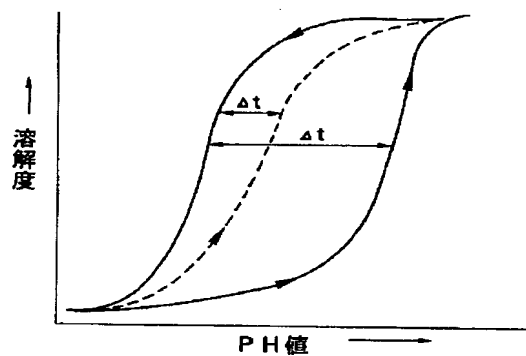
【図1】



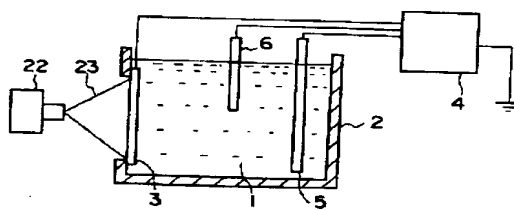
【図2】



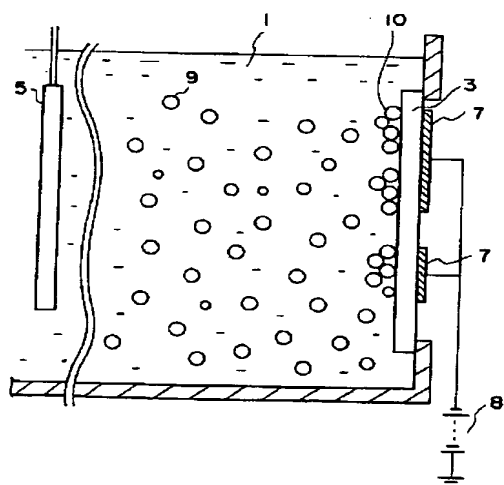
【図3】



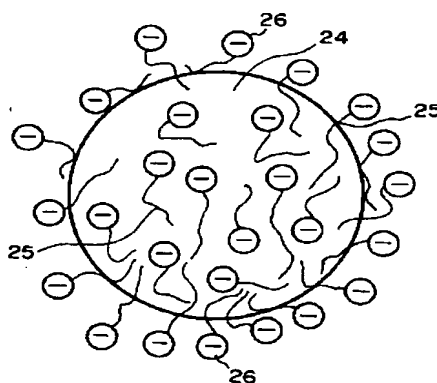
【図4】



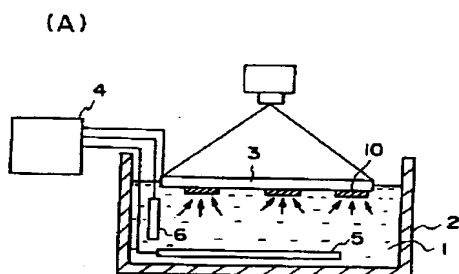
【図5】



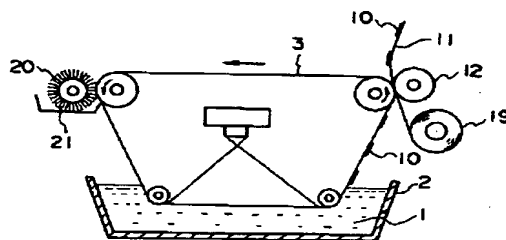
【図6】



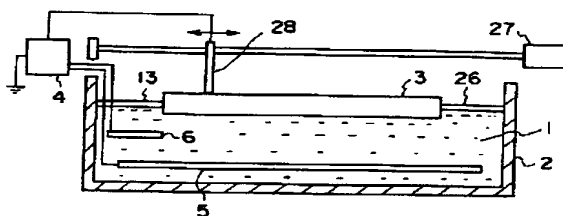
【図 7】



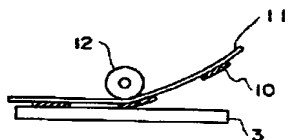
【図 8】



【図 10】



(B)



(C)



【図 9】

